

T S4/5/1

4/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013687740 **Image available**

WPI Acc No: 2001-171964/200118

XRAM Acc No: C01-051645

XRPX Acc No: N01-124295

Ink jet recording method that uses two kinds of liquids and realizes high quality recording excellent in resistance to water, light, and bleeding and printed matter recorded by means of it

Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000281947	A	20001010	JP 9988934	A	19990330	200118 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9988934 A 19990330

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000281947	A	14	C09D-011/00	

Abstract (Basic): JP 2000281947 A

NOVELTY - A novel ink jet recording method (M) conducts recording . on a recording substrate (A) using ink composition (B) and reaction liquid (C). (C) contains cationic water-soluble resin (C1) comprising a kind of repeating unit (a) and another kind of repeating unit (b) that forms agglomerated product by contact with (B).

DETAILED DESCRIPTION - More in detail, (C1) has formula (I):

R1, and R2=each independently 1-5C alkyl group;

R3=hydrogen atom or 1-5C alkyl group;

n=0, 1, or 2..

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a printed matter (P) recorded by means of (M).

USE - (M) is suitable for ink jet printing, particularly for obtaining (P).

ADVANTAGE - (M) can realize high quality recording that is excellent in water resistance and light resistance and hardly causes bleeding, particularly feathering between colors.

pp; 14 DwgNo 0/5

Title Terms: INK; JET; RECORD; METHOD; TWO; KIND; LIQUID; HIGH; QUALITY; RECORD; RESISTANCE; WATER; LIGHT; BLEED; PRINT; MATTER; RECORD

Derwent Class: A97; E19; G02; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41M-005/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-281947
(P2000-281947A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	A 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			E 4 J 0 3 9
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-88934

(22) 出願日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 太 田 等

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 北 村 和 彦

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液を用いたインクジェット記録方法

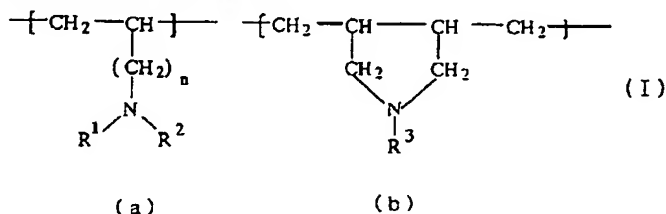
(57) 【要約】

【課題】 耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけ色間にじみの少ない画像が実現できる二液を用いたインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 インク組成物と反応液との二液を印刷するインクジェット記録方法において、特定構造のカチオン性水溶性樹脂を含んでなる反応液を用いる。すなわ

ち、反応液として、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる、下記の式 (I) 中の式 (a) で表される繰り返し単位 (a) および式 (b) で表される繰り返し単位 (b) を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなるものをもちいる。

【化1】

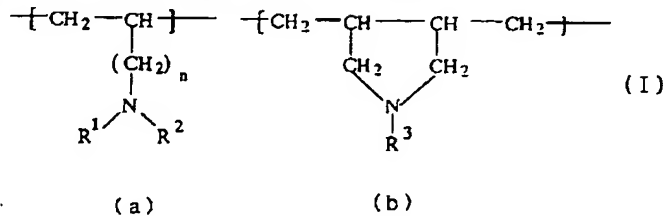


(上記式中、R¹ および R² は、同一でも異なっていてよく、C₁₋₅ アルキル基を表し、R³ は、水素原子ま

たは C₁₋₅ アルキル基を表し、n は 0、1、または 2 を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】記録媒体に、インク組成物と、反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、
前記反応液が、インク組成物と接触したとき凝集物を生



(上記式中、

R¹ および R² は、同一でも異なっていてもよく、C₁₋₅ アルキル基を表し、
R³ は、水素原子または C₁₋₅ アルキル基を表し、
n は 0、1、または 2 を表す。)

【請求項2】前記式 (I) 中の単位 (a) と単位 (b) との存在比が 2 : 8 ~ 7 : 3 の範囲にある、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】前記カチオン性水溶性樹脂の重量平均分子量が 250 ~ 20,000 の範囲である、請求項1または2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】前記カチオン性水溶性樹脂が酸付加塩である、請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】前記反応液が塩基性物質をさらに含んでなる、請求項1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】前記塩基性物質が、アルカリ金属類あるいはアルカリ土類金属類の水酸化物である、請求項5に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】前記式 (I) で表される繰り返し単位において、R¹ および R² が共にメチル基を表す、請求項1 ~ 5 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】前記式 (I) で表される繰り返し単位において、R³ がメチル基を表す、請求項1 ~ 7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記式 (I) で表される繰り返し単位において、n が 1 を表す、請求項1 ~ 8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記カチオン性水溶性樹脂において、前記単位 (a) と単位 (b) とが、それぞれブロックまたはランダムに重畳してなるものである、請求項1 ~ 9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項11】前記反応液が、前記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂をさらに含んでなる、請求項1 ~ 10 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】前記反応液が多価金属塩をさらに含んでなる、請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載のインクジ

ット記録方法。
【請求項13】前記多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項12に記載のインクジェット記録方法。
【請求項14】前記反応液のpHが2 ~ 10である、請求項1 ~ 13 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
【請求項15】前記インク組成物が着色剤として顔料または染料を含んでなるものである、請求項1 ~ 14 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
【請求項16】前記インク組成物が顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、請求項1 ~ 15 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
【請求項17】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の後に行われる、請求項1 ~ 16 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
【請求項18】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の前に行われる、請求項1 ~ 16 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
【請求項19】請求項1 ~ 18 のいずれか一項に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の背景】発明の分野
本発明は、インクジェット記録方法に関し、詳しくは記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に関する。
【0002】背景技術
インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

【0003】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0004】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印刷することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0005】また、その他にも二液を印刷するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報）。

【0006】一方で、良好な画像、とりわけ耐水性を実現するために、インクジェット記録用インクにカチオン性樹脂を添加することが行われてきた。

【0007】例えば、特開昭62-119280号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されており、このような組み合わせで耐水性が発現されるとしている。

【0008】また、特公平7-91494号公報には、ヒドロキシアルキル化ポリアリルアミンポリマーと染料からなるインクが開示されており、この組み合わせで耐水性が発現するとしている。

【0009】しかし、上記した2つのインクでは、使用するポリマーに親水性の高いヒドロキシアルキル基が置換されているため、画像の十分な耐水性を確保するという点で、さらに改善が必要とされる。

【0010】また、特開平2-255876号、特開平2-296876号、および特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の1級アミン基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤とからなるインク組成物が開示されている。ここでは、1級アミンとアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性が発現されるとしている。

【0011】さらに、特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子と、揮発性塩基をカウンターイオンとするアニオン染料と、揮発性塩基をカウンターイ

オンとする緩衝剤とからなる水性インクが開示されている。揮発性塩基によりインク中における高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させて、耐水性を得るとされている。

【0012】また、特開昭62-238783号公報には、ジアリルアミン酸塩およびモノアリルアミン酸塩のホモポリマーあるいは両者のコポリマーを含むインクジェット記録用紙が開示されている。この記録媒体上で、ポリマーと染料との不溶化反応を生じさせ、耐水性を得ているとされている。

【0013】しかし、上記したインク組成物の中には、耐光性においてさらに改善が必要とされるものがある。例えば、特開平2-255876号、特開平2-296876号、および特開平3-188174号各公報の実施例にカチオン性樹脂として具体的に示されているポリエチレンイミンあるいはポリアリルアミンを用いた場合は、この樹脂が染料に強くアタックして、例えばインクを高温放置した場合に染料の分解が生じたり、印刷物の光分解を促進して染料単独のインクより耐光性を低下させることがある。

【0014】また、特開昭62-238783号公報に示されている、カチオン性樹脂を含む記録媒体を用いる記録方法では、そもそもインクに耐水性がないため、これ以外の記録媒体を用いた場合、画像に十分な耐水性が発現しない。

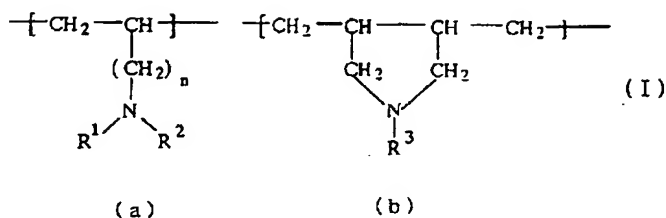
【0015】

【発明の概要】本発明者等は、今般、インク組成物と反応液との二液を印刷するインクジェット記録方法において、特定構造のカチオン性水溶性樹脂を含んでなる反応液を用いることで、良好な画像、とりわけ耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない画像が実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0016】従って、本発明は、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけカラーブリードの少ない画像が実現できる二液を用いたインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0017】そして、本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、インク組成物と、反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる下記の式（I）中の式（a）で表される繰返し単位（a）および式（b）で表される繰返し単位（b）を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなるものである：

【化2】



(上記式中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっており、 C_{1-5} アルキル基を表し、 R^3 は、水素原子または C_{1-5} アルキル基を表し、 n は 0、1、または 2 を表す。)

【0018】

【発明の具体的説明】インクジェット記録方法

本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に反応液とインク組成物とを印刷する工程を含んでなるものである。

【0019】本発明によるインクジェット記録方法にあつては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な画像が実現できる。以下は仮定であつてこれによって本発明が限定的に解釈されないことを条件にその理由を述べれば次の通りである。反応液とインク組成物とが接触すると、反応液中の式 (I) 中の式 (a) で表される繰り返し単位 (a) および式 (b) で表される繰り返し単位 (b) を含んでなるカチオン性水溶性樹脂がインク組成物中の着色剤、後記する場合によって含まれる樹脂エマルジョン、その他の成分の溶解および／または分散状態を破壊し、それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が着色剤の記録媒体への浸透を抑制すると考えられる。その結果、色濃度の高い、にじみ、印刷ムラの少ない画像を実現するものと考えられる。また、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0020】さらに、カチオン性水溶性樹脂は、反応液中では安定的に溶解しているが、この反応液をインク組成物とともに記録媒体上に付着させると、カチオン性水溶性樹脂はインク組成物に含まれる着色剤と静電的な相互作用を生じ、一方でこの樹脂は記録媒体とも相互作用を生じ、記録媒体上に安定的に固定され得る。記録媒体への樹脂の固定化に伴い、着色剤も樹脂と共に記録媒体に固定され、画像の耐水性が付与されと考えられる。また、着色剤が記録媒体に良好に固定される結果、にじみおよびカラーブリードの少ない画像が実現できると考えられる。さらに好ましいことには、式 (I) で表されるカチオン性水溶性樹脂を含んだ反応液と染料を含んだインク組成物とを組み合わせることで耐光性においても大きな改善が図られた。従来、カチオン性水溶性樹脂として用いられてきたポリアリルアミンと染料との組み合わせは、その耐光性において染料独自の特長より劣化させるという点で不利であつた。しかし、本発明にあつて

は、式 (I) で表される樹脂を用いることにより、画像の耐水性を保持しつつ染料単独の耐光性を維持できるといふ、従来の組み合わせでは為し得なかつた点を改善するものである。

【0021】反応液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を付着させた後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【0022】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従つて、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。

【0023】反応液

本発明において用いられる反応液は、基本的にインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる上記式 (I) で表される繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなる。

【0024】本発明に用いられる式 (I) で表されるカチオン性水溶性樹脂において、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっており、 C_{1-5} アルキル基、好ましくは C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基、を表す。また R^3 は、水素原子もしくは C_{1-5} アルキル基、好ましくは C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基、を表す。最も好ましくは R^1 、 R^2 、および R^3 が同時にメチル基を表す場合である。

【0025】式 (I) において、 n は 0、1、または 2 を表すが、好ましくは 1 を表す場合である。

【0026】また、式 (I) において、単位 (a) と単位 (b) との存在比は、2 : 8 ~ 7 : 3 の範囲にあることが好ましい。このようなカチオン性水溶性樹脂を用い

ることにより、高アルカリ紙上におけるより高い次元での耐水性が得られる。また、この二つの繰り返し単位が存在形態は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0027】本発明の好ましい態様によれば、カチオン性水溶性樹脂の重量平均分子量は250~20,000程度の範囲であるのが好ましく、より好ましくは400~10,000程度の範囲であり、最も好ましくは500~3,000の範囲である。本発明の好ましい態様によれば、上記のカチオン性水溶性樹脂は反応液全量に対して0.1~20重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは0.5~10重量%の範囲である。

【0028】また、本発明の好ましい態様によれば、式(1)中の式(a)で表される繰り返し単位(a)および/または(b)で表される繰り返し単位(b)が酸付加塩であることができる。この酸としては、塩酸、臭素酸、フッ酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、あるいは酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、トルエンシルホン酸などの有機酸が好ましい。

【0029】さらにまた、本発明の好ましい態様によれば、塩基性物質を含んでなることができる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを挙げることができる。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、本発明による反応液に含まれるカチオン性水溶性樹脂は、単位(a)および単位(b)以外の構造単位を含んでなることができる。このような第三の単位を含むことで、カチ

オン性水溶性樹脂の種々の特性を改善することができる。第三の単位を与えるモノマーとしては、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸またはアクリル酸エステル(例えば、低級アルキルエステル)、メタクリル酸またはメタクリル酸エステル(例えば、低級アルキルエステル)、アクロニトリル、メチルビニルエーテル、ビニルピロリドン、または二酸化硫黄等が挙げられる。これらモノマーに由来する単位のカチオン性水溶性樹脂中の存在量は特に限定されないが、式(1)で表される各々の繰り返し単位の数との比で0.7以下が好ましく、より好ましくは0.3以下である。また、これら第三の単位のカチオン性水溶性樹脂中での存在は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0031】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明による反応液は、上記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂を含んでなることができる。そのような水溶性樹脂としては、ノニオン性水溶性樹脂が好ましく、例えば、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等のポリメタクリル酸ヒドロキシエステル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等が用いられる。これらの水溶性樹脂の添加によって反応液をさらに安定化させることができる。

【0032】本発明において反応液とは、上記の通りインク組成物中の染料あるいは顔料、場合によって樹脂エマルジョン、その他の成分の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである。

【0033】さらに本発明によるインクジェット記録方法における反応液には、多価金属塩を含んでなることができる。その好ましい例としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶な塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、硝酸イオン、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- およびカルボン酸イオンなどがあげられる。

【0034】とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0035】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印刷品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1~40重量%程度であり、より好ましくは5~25重量%程度である。

【0036】本発明の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0037】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサ酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0038】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

【0039】さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0040】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでいてもよい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0041】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0042】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでいてもよい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、反応液の記録媒体上での乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

【0043】本発明の好ましい態様によれば、反応液は

浸透剤を含んでいてもよい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0044】インク組成物

本発明においてインク組成物とは、モノクロ印刷を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印刷を行う場合にはカラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってブラックインク組成物を意味するものとする。

【0045】本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

【0046】本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよい。

【0047】染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建染染料、または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料または顔料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0048】染料およびアルカリ可溶性の顔料の例としては、黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、55、58、85、86、87、88、89、98、110、132、142、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ピグメントイエロー23等が挙げられる。また、赤色系として、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、11

5、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルビライズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ビグメントレッド41、48、54、57、58、63、68、81等が挙げられる。また、青色系として、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルビライズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ビグメントブルー1、17等が挙げられる。更に、黒色系として、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、

109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C.

I. ダイレクトブラック17、19、22、32、35、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、171、195、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルビライズバットブラック1、C. I. フードブラック2等が挙げられる。これらの染料またはアルカリ可溶性の顔料を単独または複数種混合して用いることができる。

【0049】顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート顔料（例えば、塩基性染料型キレート顔料、酸性染料型キレート顔料など）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することもできる。

【0050】着色剤の存在量は適宜決定されてよいが、例えばインク組成物全重量に対して0.5～20重量%の範囲で添加することが好ましい。この範囲にあることで、十分な光学濃度の印刷画像が実現でき、またインクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすいからである。

【0051】本発明の好ましい態様によれば、これら着色剤のうち顔料を分散剤または界面活性剤で、あるいは表面処理によりアニオン性の官能基を導入して、水性媒体中に分散できる形態にすることが好ましい。これによりインク組成物中に、顔料粒子を安定的に分散でき、一方で記録媒体上では反応液中のカチオン性水溶性樹脂と導入された官能基との静電的な相互作用が発現して、にじみやカラーブリードの少ない鮮明な画像が実現できる。

【0052】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン

樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0053】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

【0054】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1～5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としてはアニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、ノニオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール(オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485(いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製))を用いることも可能である。

【0055】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001(アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)ボンコート5454(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200(アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

【0056】本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1～40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1～25重量%の範囲である。

【0057】樹脂エマルジョンは、式(1)で表わされる繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂との

相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果も有する。

【0058】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでなるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50℃～250℃、好ましくは60℃～200℃、のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が1011～1012ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度(MFT)のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

【0059】また、これらの樹脂は、軟化または熔融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成するものが好ましい。

【0060】水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロブレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0061】低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0062】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0063】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はアルギン酸誘導体を含んでなるのが好ましい。アルギン酸誘導体の好ましい例としては、アルギン酸アルカリ金属塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩)アル

ギン酸有機塩（例えば、トリエタノールアミン塩）、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられる。

【0064】このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量は、好ましくは0.01～1重量%程度であり、より好ましくは0.05～0.5重量%程度である。

【0065】アルギン酸誘導体の添加により良好な画像が得られる理由は確定できないが、反応液に存在する式(1)で表わされる繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応し、着色剤の溶解あるいは分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体への定着が促進されることに起因するものと考えられる。

【0066】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0067】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0068】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5～40重量%が好ましく、より好ましくは2～20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

【0069】本発明に用いられる、インク組成物は分散剤および界面活性剤を含むことができる。界面活性剤の例としては、前記樹脂エマルジョンの説明で記載した各種の界面活性剤が挙げられる。

【0070】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなることも可能である。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシニール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0071】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0072】これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%の範囲が適当である。

【0073】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0074】インクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0075】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【0076】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0077】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からは

それぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0078】さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印刷し、印刷領域32を形成する。

【0079】また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印刷が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印刷が期待できる。

【0080】さらに反応液とインク組成物の表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の画像がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき（例えば図中で41bのノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印刷の高速化が達成できる。

【0081】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0082】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をともに移動する。

【0083】

【実施例】以下本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

い。なお、以下の実施例において、特に断らないかぎり％は重量％である。

【0084】合成例1：ポリアリルアミン（PAA）塩酸塩の調製

モノアリルアミン57.1g（1モル）に36％塩酸101.4g（1モル）を加え、59％のモノアリルアミン塩酸塩水溶液を得た。ロータリーエバポレーターで67％まで濃縮し、ここへ2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）・2塩酸塩を0.01モル加え、50℃にて24時間重合した。重合終了後、精製し、乾燥して、PAAの塩酸塩を得た。

【0085】合成例2：PAA塩酸塩の脱塩酸調製
合成例1で得たPAAの塩酸塩10gを超純水90gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）を用いて、酸部を除去した。得られた樹脂の重量平均分子量は5,000であった。

【0086】例1：カチオン性水溶性樹脂1の調製
特願平9-352007号明細書に記載の材料と方法を用いて、平均分子量が1,400、式（I）中のnが1で、 R_1 、 R_2 および R_3 がいずれもメチル基、単位（a）：単位（b）=7：3である、カチオン性水溶性樹脂1（塩酸塩タイプ）を得た。またこの樹脂の15％水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂1（フリータイプ）を得た。

【0087】例2：カチオン性水溶性樹脂2の調製
例1と同様にして、平均分子量が2,400、式（I）中のnが1で、 R_1 、 R_2 および R_3 がいずれもメチル基、単位（a）：単位（b）=7：3である、カチオン性水溶性樹脂2（塩酸塩タイプ）を得た。またこの樹脂の15％水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂2（フリータイプ）を得た。

【0088】例3：カチオン性水溶性樹脂3の調製
例1と同様にして、平均分子量が2,200、式（I）中のnが1で、 R_1 および R_2 がいずれもメチル基、 R_3 が水素原子、単位（a）：単位（b）=6：4である、カチオン性水溶性樹脂3（塩酸塩タイプ）を得た。またこの樹脂の15％水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂3（フリータイプ）を得た。

【0089】例4：カチオン性水溶性樹脂4の調製
例1と同様にして、平均分子量が1,700、式（I）中のnが1で、 R_1 および R_2 がいずれもメチル基、 R_3 が水素原子、単位（a）：単位（b）=4：6である、カチオン性水溶性樹脂4（塩酸塩タイプ）を得た。

またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂4(フリータイプ)を得た。

【0090】例5:カチオン性水溶性樹脂5の調製
例1と同様にして、平均分子量が1,400、式(1)中の n が1で、 R_1 および R_2 がいずれもメチル基、 R_3 が水素原子、単位(a):単位(b)=3:7である、カチオン性水溶性樹脂5(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂5(フリータイプ)を得た。

【0091】例6:カチオン性水溶性樹脂6の調製
例1と同様にして、平均分子量が300、式(1)中の n が1で、 R_1 、 R_2 、および R_3 がいずれもメチル基、単位(a):単位(b)=2:8である、カチオン性水溶性樹脂6(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂6(フリータイプ)を得た。

【0092】例7:カチオン性水溶性樹脂7の調製
例1と同様にして、平均分子量が18,000、式(1)中の n が1で、 R_1 、 R_2 、および R_3 がいずれもメチル基、単位(a):単位(b)=3:7である、カチオン性水溶性樹脂7(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂7(フリータイプ)を得た。

【0093】例8:カチオン性水溶性樹脂8の調製
例1と同様にして、平均分子量が5,000、式(1)中の n が1で、 R_1 、 R_2 、および R_3 がいずれもメチル基、単位(a):単位(b)=5:5である、カチオン性水溶性樹脂8(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂8(フリータイプ)を得た。

【0094】カラーインクセット1

C. I. ダイレクトブラック195を6g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、および2-ピロリドン5g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5 μ mフィルターで濾過してブラックインク1を調製した。また、前記染料をC. I. ダイレクトイエロー132としてこれを2.5gに、またはC. I. アシッドレッド249としてこれを2gに、またはC. I. ダイレクトブルー199としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク1、マゼン

タインク1、およびシアンインク1を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット1とする。

【0095】カラーインクセット2

C. I. フードブラック2を10g、グリセリンを15g、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを5g、ジエチレングリコールを5g、およびノニオン性界面活性剤サーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)を1g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、ブラックインク2を得た。また、前記染料をC. I. アシッドイエロー23としてこれを5gに、またはC. I. ダイレクトレッド9としてこれを2.5gに、またはC. I. ダイレクトブルー87としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク2、マゼンタインク2、およびシアンインク2を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット2とする。

【0096】カラーインクセット3

カーボンブラックMA7(商品名、三菱化成株式会社製)を5g、スチレン-アクリル酸共重合体(商品名: ジョンクリル679、Mw7,000、酸価200、ジョンソンポリマー株式会社製)を1g、およびトリエタノールアミンを0.3gとを混合し、サンドミル(安川製作所製)にてガラスビーズ(直径1.7mm、82.5g使用)とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、そこへボンコート4001(商品名、アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50重量%、大日本インキ株式会社製)を50g、スクロースを0.7g、マルチトールを6.3g、グリセリンを10g、2-ピロリドン2g、エタノール4g、および全体量が100gとなるように超純水を添加して攪拌混合し、5 μ mフィルターで濾過してブラックインク3を調製した。また、前記顔料を顔料KETYELOW403(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)としてこれを2gに、または顔料KETRED309(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)としてこれを2gに、または顔料KETBLUEX-1(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)としてこれを2gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク3、マゼンタインク3、およびシアンインク3を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット3とする。

【0097】カラーインクセット4

C. I. ダイレクトブラック19を6g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを7g、アルギン酸ナトリウム(関東工業株式会社製)を0.1g、およびノニオン性界面活性剤であるサーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)を0.8g混合し、超純水を加えて総量を100gとし

て、5 μ mフィルターで濾過してブラックインク4を調製した。また、前記染料C. I. ダイレクトイエロー144としてこれを2.5gに、またはC. I. ダイレクトレッド227としてこれを2gに、またはC. I. アシッドブルー9としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク4、マゼンタインク4、およびシアンインク4を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット4とする。

【0098】反応液1

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂1（フリータイプ）を4g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを5g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5 μ mフィルターで濾過して反応液1を調製した。

【0099】反応液2

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂3（塩酸塩タイプ）を7g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液2を調製した。

【0100】反応液3

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂4（フリータイプ）を6g、多価金属塩として硝酸マグネシウム六水和物を5g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液3を調製した。

【0101】反応液4

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂6（塩酸塩タイプ）を8g、多価金属塩として硝酸マグネシウム六水和物を5g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液4を調製した。

【0102】反応液5

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂8（塩酸塩タイプ）を7g、グリセリンを10g、およびジエチレングリコールを10g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5 μ mフィルターで濾過して反応液5を調製した。

【0103】実施例1

カラーインクセット1と反応液2とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例2

カラーインクセット2と反応液1とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例3

カラーインクセット3と反応液4とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例4

カラーインクセット4と反応液3とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例5

カラーインクセット1と反応液5とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例6

カラーインクセット2と反応液5とを合わせて、下記に示す評価試験を行った。

【0104】比較例1

カラーインクセット1のみを用いて、下記に示す性能評価試験を行なった。

比較例2

カラーインクセット3のみを用いて、下記に示す性能評価試験を行った。

比較例3

カチオン性水溶性樹脂として合成例2で得たPAA（Mw5,000）を4g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液6を調製した。これとカラーインクセット1とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

【0105】性能評価試験

上記で調製したカラーインクセットと反応液を各々組み合わせ、以下の方法で評価した。なお、プリンタとして、インクジェット記録方式プリンタ（セイコーエプソン株式会社製；カラープリンタPM-750C）を改良したものを用いた。

【0106】評価試験1：印刷品質（にじみおよびカラーブリード）

記録媒体としてA4サイズの普通紙2種（商品名：ゼロックス-Pおよびゼロックス-4024、いずれも富士ゼロックス株式会社製）、および再生紙（商品名：ゼロックス-R、富士ゼロックス株式会社製）を用いた。実施例1～6および比較例3については反応液を最初に印刷してその直後にカラーインクセットでフルカラー画像を印刷した場合と、カラーインクセットで最初に印刷してその直後に反応液を印刷した場合との二種類の評価を行なった。そして得られたフルカラー画像のにじみおよびカラーブリードを目視で評価した。その結果を以下の基準で評価した。

・評価A：全ての記録媒体において、にじみおよびカラーブリードが認められない。

・評価B：若干のにじみあるいはカラーブリードが発生する記録媒体がある。

・評価C：全ての記録媒体において、にじみあるいはカラーブリードが顕著に発生する。

【0107】評価試験2：耐水性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、実施例および比較例に示した組み合わせで、3.5cm（非記録部）おきに1.5cm幅のブラック、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーンおよびブルーのフルベタ印刷と文字印刷を行なった。各々の印刷物を1時間自然放置した後に、水500mlに1時間浸漬した。浸漬後、24時間自然乾燥し、非記録部のインク移り濃度および記録部のインク残りを目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A：非記録部は全く着色していない。記録部にも変化はない。

・評価B：非記録部への着色、あるいは記録部の濃度低下を示す場合がある。

・評価C：非記録部への着色と記録部の濃度低下が著しく、特に文字が消えてしまって判読できない。

【0108】評価試験3：耐光性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、実施例および比較例に示した組み合わせでフルカラー画像を印刷した。この印刷物を用いて、キセノンウェザオメータ

ーC i 35 W (商品名、アトラス・エレクトリック・デバイス社製) で露光する前及び一日間露光した後の印刷物のO. D. 値を、カラーコントロールシステムSPM 50 (商品名、グレッタ社製) で測定した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A：変退色がO. D. 値で5%未満である。

・評価B：変退色がO. D. 値で5～20%の範囲である。

・評価C：変退色がO. D. 値で20%を超える。

以上の結果は、次の表に記載の通りであった。

	印刷品質	耐水性	耐光性
	反応液前印刷／後印刷		
(実施例)			
1	A/B	A	A
2	A/A	A	A
3	A/B	A	A
4	A/A	A	A
5	A/A	A	A
6	A/A	A	A
(比較例)			
1	C	C	A
2	C	B	A
3	A/B	A	C

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印刷された印刷領域である。

【図4】本発明による記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたも

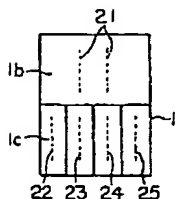
のである。

【図5】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

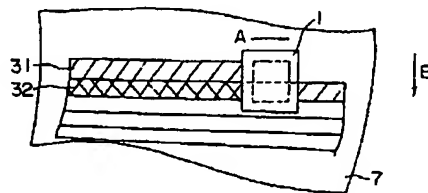
【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 14 ヒータ
- 21 反応液吐出ノズル
- 22、23、24、25 インク組成物吐出ノズル
- 31 反応液付着領域
- 32 印刷領域

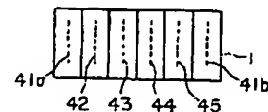
【図2】



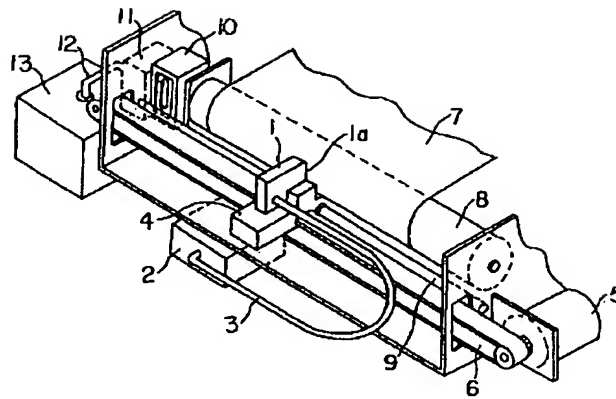
【図3】



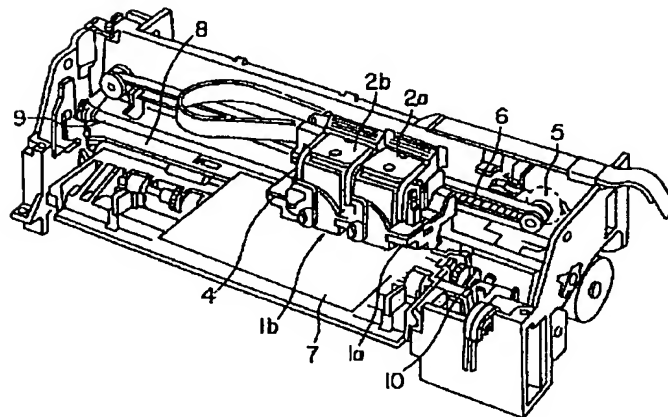
【図4】



【図1】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 青山 哲也
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエブソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 HA42
2H086 BA55 BA59 BA60 BA62
4J039 AB08 AD01 AD03 AD04 AD06
AD08 AD09 AD10 AD11 AD12
AD15 AD17 AD22 AD23 AE02
AE04 AE05 AE07 AE11 BA04
BA10 BA13 BA14 BA17 BA29
BA30 BA31 BA32 BA35 BA36
BA37 BC07 BC12 BC17 BC19
BC33 BC34 BC35 BC39 BC60
BE01 BE03 BE04 BE05 BE07
CA06 EA15 EA16 EA17 EA19
EA35 EA38 EA47 GA24

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-281947
(P2000-281947A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	A 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			E 4 J 0 3 9
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-88934	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
(22) 出願日	平成11年 3 月 30 日 (1999. 3. 30)	(72) 発明者	太 田 等 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	北 村 和 彦 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
		(74) 代理人	100064285 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液を用いたインクジェット記録方法

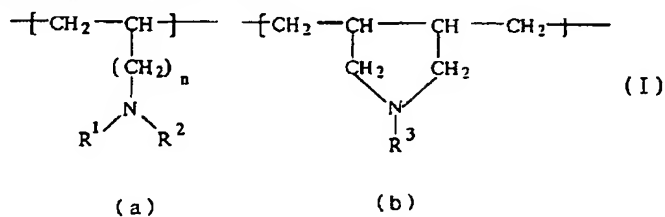
(57) 【要約】

【課題】 耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけ色間にじみの少ない画像が実現できる二液を用いたインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 インク組成物と反応液との二液を印刷するインクジェット記録方法において、特定構造のカチオン性水溶性樹脂を含んでなる反応液を用いる。すなわ

ち、反応液として、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる、下記の式 (I) 中の式 (a) で表される繰り返し単位 (a) および式 (b) で表される繰り返し単位 (b) を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなるものをもちいる。

【化 1】



(上記式中、R¹ および R² は、同一でも異なってもよく、C₁₋₅ アルキル基を表し、R³ は、水素原子ま

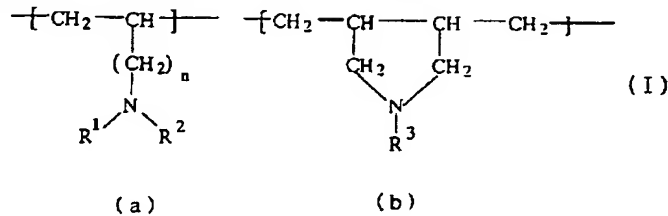
たは C₁₋₅ アルキル基を表し、n は 0、1、または 2 を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】記録媒体に、インク組成物と、反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、
前記反応液が、インク組成物と接触したとき凝集物を生

じさせる、下記の式(Ⅰ)中の式(a)で表される繰り返し単位(a)および式(b)で表される繰り返し単位(b)を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなる、インクジェット記録方法：

【化1】



(上記式中、

R¹ および R² は、同一でも異なってもよく、C₁₋₅ アルキル基を表し、

R³ は、水素原子または C₁₋₅ アルキル基を表し、
n は 0、1、または 2 を表す。)

【請求項2】前記式(Ⅰ)中の単位(a)と単位(b)との存在比が 2 : 8 ~ 7 : 3 の範囲にある、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】前記カチオン性水溶性樹脂の重量平均分子量が 250 ~ 20,000 の範囲である、請求項1または2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】前記カチオン性水溶性樹脂が酸付加塩である、請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】前記反応液が塩基性物質をさらに含んでなる、請求項1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】前記塩基性物質が、アルカリ金属類あるいはアルカリ土類金属類の水酸化物である、請求項5に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】前記式(Ⅰ)で表される繰り返し単位において、R¹ および R² が共にメチル基を表す、請求項1 ~ 5 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】前記式(Ⅰ)で表される繰り返し単位において、R³ がメチル基を表す、請求項1 ~ 7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記式(Ⅰ)で表される繰り返し単位において、n が 1 を表す、請求項1 ~ 8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記カチオン性水溶性樹脂において、前記単位(a)と単位(b)とが、それぞれブロックまたはランダムに重合してなるものである、請求項1 ~ 9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項11】前記反応液が、前記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂をさらに含んでなる、請求項1 ~ 10 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】前記反応液が多価金属塩をさらに含んでなる、請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載のインクジ

ェット記録方法。

【請求項13】前記多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項12に記載のインクジェット記録方法。

【請求項14】前記反応液のpHが2 ~ 10である、請求項1 ~ 13 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】前記インク組成物が着色剤として顔料または染料を含んでなるものである、請求項1 ~ 14 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】前記インク組成物が顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、請求項1 ~ 15 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の後に行われる、請求項1 ~ 16 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の前に行われる、請求項1 ~ 16 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】請求項1 ~ 18 のいずれか一項に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に関し、詳しくは記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

【0003】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0004】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印刷することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0005】また、その他にも二液を印刷するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報）。

【0006】一方で、良好な画像、とりわけ耐水性を実現するために、インクジェット記録用インクにカチオン性樹脂を添加することが行われてきた。

【0007】例えば、特開昭62-119280号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されており、このような組み合わせで耐水性が発現されるとしている。

【0008】また、特公平7-91494号公報には、ヒドロキシアルキル化ポリアリルアミンポリマーと染料からなるインクが開示されており、この組み合わせで耐水性が発現するとしている。

【0009】しかし、上記した2つのインクでは、使用するポリマーに親水性の高いヒドロキシアルキル基が置換されているため、画像の十分な耐水性を確保するという点で、さらに改善が必要とされる。

【0010】また、特開平2-255876号、特開平2-296876号、および特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の1級アミン基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤とからなるインク組成物が開示されている。ここでは、1級アミンとアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性が発現されるとしている。

【0011】さらに、特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子と、揮発性塩基をカウンターイオンとするアニオン染料と、揮発性塩基をカウンターイ

オンとする緩衝剤とからなる水性インクが開示されている。揮発性塩基によりインク中における高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させて、耐水性を得るとされている。

【0012】また、特開昭62-238783号公報には、ジアリルアミン酸塩およびモノアリルアミン酸塩のホモポリマーあるいは両者のコポリマーを含むインクジェット記録用紙が開示されている。この記録媒体上で、ポリマーと染料との不溶化反応を生じさせ、耐水性を得ているとされている。

【0013】しかし、上記したインク組成物の中には、耐光性においてさらに改善が必要とされるものがある。例えば、特開平2-255876号、特開平2-296876号、および特開平3-188174号各公報の実施例にカチオン性樹脂として具体的に示されているポリエチレンイミンあるいはポリアリルアミンを用いた場合は、この樹脂が染料に強くアタックして、例えばインクを高温放置した場合に染料の分解が生じたり、印刷物の光分解を促進して染料単独のインクより耐光性を低下させることがある。

【0014】また、特開昭62-238783号公報に示されている、カチオン性樹脂を含む記録媒体を用いる記録方法では、そもそもインクに耐水性がないため、これ以外の記録媒体を用いた場合、画像に十分な耐水性が発現しない。

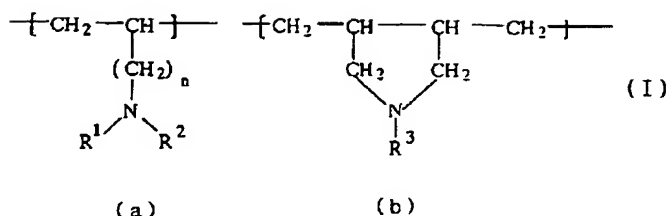
【0015】

【発明の概要】本発明者等は、今般、インク組成物と反応液との二液を印刷するインクジェット記録方法において、特定構造のカチオン性水溶性樹脂を含んでなる反応液を用いることで、良好な画像、とりわけ耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない画像が実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0016】従って、本発明は、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけカラーブリードの少ない画像が実現できる二液を用いたインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0017】そして、本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に、インク組成物と、反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる下記の式（I）中の式（a）で表される繰返し単位（a）および式（b）で表される繰返し単位（b）を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなるものである：

【化2】



(上記式中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっており、 C_{1-5} アルキル基を表し、 R^3 は、水素原子または C_{1-5} アルキル基を表し、 n は 0、1、または 2 を表す。)

【0018】

【発明の具体的説明】インクジェット記録方法

本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に反応液とインク組成物とを印刷する工程を含んでなるものである。

【0019】本発明によるインクジェット記録方法にあつては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な画像が実現できる。以下は仮定であつてこれによって本発明が限定的に解釈されないことを条件にその理由を述べれば次の通りである。反応液とインク組成物とが接触すると、反応液中の式 (I) 中の式 (a) で表される繰返し単位 (a) および式 (b) で表される繰返し単位 (b) を含んでなるカチオン性水溶性樹脂がインク組成物中の着色剤、後記する場合によって含まれる樹脂エマルジョン、その他の成分の溶解および／または分散状態を破壊し、それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が着色剤の記録媒体への浸透を抑制すると考えられる。その結果、色濃度の高い、にじみ、印刷ムラの少ない画像を実現するものと考えられる。また、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0020】さらに、カチオン性水溶性樹脂は、反応液中では安定的に溶解しているが、この反応液をインク組成物とともに記録媒体上に付着させると、カチオン性水溶性樹脂はインク組成物に含まれる着色剤と静電的な相互作用を生じ、一方でこの樹脂は記録媒体とも相互作用を生じ、記録媒体上に安定的に固定され得る。記録媒体への樹脂の固定化に伴い、着色剤も樹脂と共に記録媒体に固定され、画像の耐水性が付与されと考えられる。また、着色剤が記録媒体に良好に固定される結果、にじみおよびカラーブリードの少ない画像が実現できると考えられる。さらに好ましいことには、式 (I) で表されるカチオン性水溶性樹脂を含んだ反応液と染料を含んだインク組成物とを組み合わせることで耐光性においても大きな改善が図られた。従来、カチオン性水溶性樹脂として用いられてきたポリアリルアミンと染料との組み合わせは、その耐光性において染料独自の特性より劣化させるという点で不利であつた。しかし、本発明にあつて

は、式 (I) で表される樹脂を用いることにより、画像の耐水性を保持しつつ染料単独の耐光性を維持できるといふ、従来の組み合わせでは為し得なかつた点を改善するものである。

【0021】反応液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を付着させた後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【0022】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従つて、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。

【0023】反応液

本発明において用いられる反応液は、基本的にインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる上記式 (I) で表される繰返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなる。

【0024】本発明に用いられる式 (I) で表されるカチオン性水溶性樹脂において、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっており、 C_{1-5} アルキル基、好ましくは C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基、を表す。また R^3 は、水素原子もしくは C_{1-5} アルキル基、好ましくは C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基、を表す。最も好ましくは R^1 、 R^2 、および R^3 が同時にメチル基を表す場合である。

【0025】式 (I) において、 n は 0、1、または 2 を表すが、好ましくは 1 を表す場合である。

【0026】また、式 (I) において、単位 (a) と単位 (b) との存在比は、2 : 8 ~ 7 : 3 の範囲にあることが好ましい。このようなカチオン性水溶性樹脂を用い

ることにより、高アルカリ紙上におけるより高い次元での耐水性が得られる。また、この二つの繰り返し単位が存在形態は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0027】本発明の好ましい態様によれば、カチオン性水溶性樹脂の重量平均分子量は250~20,000程度の範囲であるのが好ましく、より好ましくは400~10,000程度の範囲であり、最も好ましくは500~3,000の範囲である。本発明の好ましい態様によれば、上記のカチオン性水溶性樹脂は反応液全量に対して0.1~20重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは0.5~10重量%の範囲である。

【0028】また、本発明の好ましい態様によれば、式(1)中の式(a)で表される繰り返し単位(a)および/または(b)で表される繰り返し単位(b)が酸付加塩であることができる。この酸としては、塩酸、臭素酸、フッ酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、あるいは酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、トルエンシルホン酸などの有機酸が好ましい。

【0029】さらにまた、本発明の好ましい態様によれば、塩基性物質を含んでなることができる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを挙げることができる。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、本発明による反応液に含まれるカチオン性水溶性樹脂は、単位(a)および単位(b)以外の構造単位を含んでなることができる。このような第三の単位を含むことで、カチ

オン性水溶性樹脂の種々の特性を改善することができる。第三の単位を与えるモノマーとしては、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸またはアクリル酸エステル(例えば、低級アルキルエステル)、メタクリル酸またはメタクリル酸エステル(例えば、低級アルキルエステル)、アクロニトリル、メチルビニルエーテル、ビニルピロリドン、または二酸化硫黄等が挙げられる。これらモノマーに由来する単位のカチオン性水溶性樹脂中の存在量は特に限定されないが、式(1)で表される各々の繰り返し単位の数との比で0.7以下が好ましく、より好ましくは0.3以下である。また、これら第三の単位のカチオン性水溶性樹脂中での存在は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0031】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明による反応液は、上記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂を含んでなることができる。そのような水溶性樹脂としては、ノニオン性水溶性樹脂が好ましく、例えば、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等のポリメタクリル酸ヒドロキシエステル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等が用いられる。これらの水溶性樹脂の添加によって反応液をさらに安定化させることができる。

【0032】本発明において反応液とは、上記の通りインク組成物中の染料あるいは顔料、場合によって樹脂エマルジョン、その他の成分の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである。

【0033】さらに本発明によるインクジェット記録方法における反応液には、多価金属塩を含んでなることができる。その好ましい例としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶な塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、硝酸イオン、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- およびカルボン酸イオンなどがあげられる。

【0034】とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0035】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印刷品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1~40重量%程度であり、より好ましくは5~25重量%程度である。

【0036】本発明の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0037】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0038】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

【0039】さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0040】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでいてもよい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0041】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0042】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでいてもよい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、反応液の記録媒体上での乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

【0043】本発明の好ましい態様によれば、反応液は

浸透剤を含んでいてもよい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0044】インク組成物

本発明においてインク組成物とは、モノクロ印刷を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印刷を行う場合にはカラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってブラックインク組成物を意味するものとする。

【0045】本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

【0046】本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよい。

【0047】染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建染染料、または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料または顔料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0048】染料およびアルカリ可溶性の顔料の例としては、黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、55、58、85、86、87、88、89、98、110、132、142、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ビグメントイエロー23等が挙げられる。また、赤色系として、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、11

5、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルビライズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、58、63、68、81等が挙げられる。また、青色系として、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルビライズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブルー1、17等が挙げられる。更に、黒色系として、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、

109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. I. ダイレクトブラック17、19、22、32、35、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、171、195、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルビライズバットブラック1、C. I. フードブラック2等が挙げられる。これらの染料またはアルカリ可溶性の顔料を単独または複数種混合して用いることができる。

【0049】顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート顔料（例えば、塩基性染料型キレート顔料、酸性染料型キレート顔料など）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することもできる。

【0050】着色剤の存在量は適宜決定されてよいが、例えばインク組成物全重量に対して0.5～20重量%の範囲で添加することが好ましい。この範囲にあることで、充分な光学濃度の印刷画像が実現でき、またインクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすいからである。

【0051】本発明の好ましい態様によれば、これら着色剤のうち顔料を分散剤または界面活性剤で、あるいは表面処理によりアニオン性の官能基を導入して、水性媒体中に分散できる形態にすることが好ましい。これによりインク組成物中に、顔料粒子を安定的に分散でき、一方で記録媒体上では反応液中のカチオン性水溶性樹脂と導入された官能基との静電的な相互作用が発現して、にじみやカラーブリードの少ない鮮明な画像が実現できる。

【0052】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン

樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0053】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

【0054】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1～5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としてはアニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、ノニオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール(オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485(いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製))を用いることも可能である。

【0055】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001(アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)ボンコート5454(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200(アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

【0056】本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1～40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1～25重量%の範囲である。

【0057】樹脂エマルジョンは、式(I)で表わされる繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂との

相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果も有する。

【0058】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでなるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50℃～250℃、好ましくは60℃～200℃、のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が1011～1012ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度(MFT)のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

【0059】また、これらの樹脂は、軟化または熔融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成するものが好ましい。

【0060】水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0061】低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0062】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0063】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はアルギン酸誘導体を含んでなるのが好ましい。アルギン酸誘導体の好ましい例としては、アルギン酸アルカリ金属塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩)アル

ギン酸有機塩（例えば、トリエタノールアミン塩）、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられる。

【0064】このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量は、好ましくは0.01~1重量%程度であり、より好ましくは0.05~0.5重量%程度である。

【0065】アルギン酸誘導体の添加により良好な画像が得られる理由は確定できないが、反応液に存在する式(1)で表わされる繰り返し単位を含んでなるカチオン性水溶性樹脂が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応し、着色剤の溶解あるいは分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体への定着が促進されることに起因するものと考えられる。

【0066】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0067】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0068】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5~40重量%が好ましく、より好ましくは2~20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.5~10重量%が好ましく、より好ましくは1.5~6重量%の範囲である。

【0069】本発明に用いられる、インク組成物は分散剤および界面活性剤を含むことができる。界面活性剤の例としては、前記樹脂エマルジョンの説明で記載した各種の界面活性剤が挙げられる。

【0070】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなることも可能である。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0071】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0072】これら糖類の含有量は、インクの0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が適当である。

【0073】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0074】インクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0075】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【0076】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0077】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からは

それぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0078】さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印刷し、印刷領域32を形成する。

【0079】また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印刷が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印刷が期待できる。

【0080】さらに反応液とインク組成物の表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の画像がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき（例えば図中で41bのノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印刷の高速化が達成できる。

【0081】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0082】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をともに移動する。

【0083】

【実施例】以下本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

い。なお、以下の実施例において、特に断らないかぎり％は重量％である。

【0084】合成例1：ポリアリルアミン（PAA）塩酸塩の調製

モノアリルアミン57.1g（1モル）に36％塩酸101.4g（1モル）を加え、59％のモノアリルアミン塩酸塩水溶液を得た。ロータリーエバポレーターで67％まで濃縮し、ここへ2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）・2塩酸塩を0.01モル加え、50℃にて24時間重合した。重合終了後、精製し、乾燥して、PAAの塩酸塩を得た。

【0085】合成例2：PAA塩酸塩の脱塩酸調製
合成例1で得たPAAの塩酸塩10gを超純水90gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）を用いて、酸部を除去した。得られた樹脂の重量平均分子量は5,000であった。

【0086】例1：カチオン性水溶性樹脂1の調製
特願平9-352007号明細書に記載の材料と方法を用いて、平均分子量が1,400、式（I）中のnが1で、 R_1 、 R_2 および R_3 がいずれもメチル基、単位（a）：単位（b）＝7：3である、カチオン性水溶性樹脂1（塩酸塩タイプ）を得た。またこの樹脂の15％水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂1（フリータイプ）を得た。

【0087】例2：カチオン性水溶性樹脂2の調製
例1と同様にして、平均分子量が2,400、式（I）中のnが1で、 R_1 、 R_2 および R_3 がいずれもメチル基、単位（a）：単位（b）＝7：3である、カチオン性水溶性樹脂2（塩酸塩タイプ）を得た。またこの樹脂の15％水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂2（フリータイプ）を得た。

【0088】例3：カチオン性水溶性樹脂3の調製
例1と同様にして、平均分子量が2,200、式（I）中のnが1で、 R_1 および R_2 がいずれもメチル基、 R_3 が水素原子、単位（a）：単位（b）＝6：4である、カチオン性水溶性樹脂3（塩酸塩タイプ）を得た。またこの樹脂の15％水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂（IRA900：オルガノ製）で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂3（フリータイプ）を得た。

【0089】例4：カチオン性水溶性樹脂4の調製
例1と同様にして、平均分子量が1,700、式（I）中のnが1で、 R_1 および R_2 がいずれもメチル基、 R_3 が水素原子、単位（a）：単位（b）＝4：6である、カチオン性水溶性樹脂4（塩酸塩タイプ）を得た。

またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂4(フリータイプ)を得た。

【0090】例5:カチオン性水溶性樹脂5の調製
例1と同様にして、平均分子量が1,400、式(I)中のnが1で、 R_1 および R_2 がいずれもメチル基、 R_3 が水素原子、単位(a):単位(b)=3:7である、カチオン性水溶性樹脂5(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂5(フリータイプ)を得た。

【0091】例6:カチオン性水溶性樹脂6の調製
例1と同様にして、平均分子量が300、式(I)中のnが1で、 R_1 、 R_2 、および R_3 がいずれもメチル基、単位(a):単位(b)=2:8である、カチオン性水溶性樹脂6(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂6(フリータイプ)を得た。

【0092】例7:カチオン性水溶性樹脂7の調製
例1と同様にして、平均分子量が18,000、式(I)中のnが1で、 R_1 、 R_2 、および R_3 がいずれもメチル基、単位(a):単位(b)=3:7である、カチオン性水溶性樹脂7(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂7(フリータイプ)を得た。

【0093】例8:カチオン性水溶性樹脂8の調製
例1と同様にして、平均分子量が5,000、式(I)中のnが1で、 R_1 、 R_2 、および R_3 がいずれもメチル基、単位(a):単位(b)=5:5である、カチオン性水溶性樹脂8(塩酸塩タイプ)を得た。またこの樹脂の15%水溶液を用いて、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)で酸部を除去し、カチオン性水溶性樹脂8(フリータイプ)を得た。

【0094】カラーインクセット1

C. I. ダイレクトブラック195を6g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、および2-ピロリドン5gを混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5 μ mフィルターで濾過してブラックインク1を調製した。また、前記染料をC. I. ダイレクトイエロー132としてこれを2.5gに、またはC. I. アシッドレッド249としてこれを2gに、またはC. I. ダイレクトブルー199としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク1、マゼン

タインク1、およびシアンインク1を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット1とする。

【0095】カラーインクセット2

C. I. フードブラック2を10g、グリセリンを15g、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを5g、ジエチレングリコールを5g、およびノニオン性界面活性剤サーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)を1g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、ブラックインク2を得た。また、前記染料をC. I. アシッドイエロー23としてこれを5gに、またはC. I. ダイレクトレッド9としてこれを2.5gに、またはC. I. ダイレクトブルー87としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク2、マゼンタインク2、およびシアンインク2を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット2とする。

【0096】カラーインクセット3

カーボンブラックMA7(商品名、三菱化成株式会社製)を5g、スチレン-アクリル酸共重合体(商品名: ジョンクリル679、Mw7,000、酸価200、ジョンソンポリマー株式会社製)を1g、およびトリエタノールアミンを0.3gとを混合し、サンドミル(安川製作所製)にてガラスビーズ(直径1.7mm、82.5g使用)とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、そこへボンコート4001(商品名、アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50重量%、大日本インキ株式会社製)を50g、スクロースを0.7g、マルチトールを6.3g、グリセリンを10g、2-ピロリドンを2g、エタノールを4g、および全体量が100gとなるように超純水を添加して攪拌混合し、5 μ mフィルターで濾過してブラックインク3を調製した。また、前記顔料を顔料KETYELOW403(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)としてこれを2gに、または顔料KETRED309(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)としてこれを2gに、または顔料KETBLUEEX-1(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)としてこれを2gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク3、マゼンタインク3、およびシアンインク3を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット3とする。

【0097】カラーインクセット4

C. I. ダイレクトブラック19を6g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを7g、アルギン酸ナトリウム(関東工業株式会社製)を0.1g、およびノニオン性界面活性剤であるサーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)を0.8g混合し、超純水を加えて総量を100gとし

て、5 μ m フィルターで濾過してブラックインク4を調製した。また、前記染料C. I. ダイレクトイエロー144としてこれを2.5 gに、またはC. I. ダイレクトレッド227としてこれを2 gに、またはC. I. アシッドブルー9としてこれを4 gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインク4、マゼンタインク4、およびシアンインク4を調製した。これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセット4とする。

【0098】反応液1

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂1（フリータイプ）を4 g、グリセリンを10 g、ジエチレングリコールを10 g、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを5 g混合し、超純水を加えて総量を100 gとして、5 μ m フィルターで濾過して反応液1を調製した。

【0099】反応液2

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂3（塩酸塩タイプ）を7 g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液2を調製した。

【0100】反応液3

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂4（フリータイプ）を6 g、多価金属塩として硝酸マグネシウム六水和物を5 g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液3を調製した。

【0101】反応液4

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂6（塩酸塩タイプ）を8 g、多価金属塩として硝酸マグネシウム六水和物を5 g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液4を調製した。

【0102】反応液5

カチオン性水溶性樹脂としてカチオン性水溶性樹脂8（塩酸塩タイプ）を7 g、グリセリンを10 g、およびジエチレングリコールを10 g混合し、超純水を加えて総量を100 gとして、5 μ m フィルターで濾過して反応液5を調製した。

【0103】実施例1

カラーインクセット1と反応液2とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例2

カラーインクセット2と反応液1とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例3

カラーインクセット3と反応液4とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例4

カラーインクセット4と反応液3とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例5

カラーインクセット1と反応液5とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

実施例6

カラーインクセット2と反応液5とを合わせて、下記に示す評価試験を行った。

【0104】比較例1

カラーインクセット1のみを用いて、下記に示す性能評価試験を行なった。

比較例2

カラーインクセット3のみを用いて、下記に示す性能評価試験を行った。

比較例3

カチオン性水溶性樹脂として合成例2で得たPAA（Mw5,000）を4 g用いた以外は、反応液1と同様にして、反応液6を調製した。これとカラーインクセット1とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

【0105】性能評価試験

上記で調製したカラーインクセットと反応液を各々組み合わせ、以下の方法で評価した。なお、プリンタとして、インクジェット記録方式プリンタ（セイコーエプソン株式会社製；カラープリンタPM-750C）を改良したものを用いた。

【0106】評価試験1：印刷品質（にじみおよびカラーブリード）

記録媒体としてA4サイズの普通紙2種（商品名：ゼロックスPおよびゼロックス4024、いずれも富士ゼロックス株式会社製）、および再生紙（商品名：ゼロックスR、富士ゼロックス株式会社製）を用いた。実施例1～6および比較例3については反応液を最初に印刷してその直後にカラーインクセットでフルカラー画像を印刷した場合と、カラーインクセットで最初に印刷してその直後に反応液を印刷した場合との二種類の評価を行なった。そして得られたフルカラー画像のにじみおよびカラーブリードを目視で評価した。その結果を以下の基準で評価した。

・評価A：全ての記録媒体において、にじみおよびカラーブリードが認められない。

・評価B：若干のにじみあるいはカラーブリードが発生する記録媒体がある。

・評価C：全ての記録媒体において、にじみあるいはカラーブリードが顕著に発生する。

【0107】評価試験2：耐水性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、実施例および比較例に示した組み合わせで、3.5 cm（非記録部）おきに1.5 cm幅のブラック、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーンおよびブルーのフルベタ印刷と文字印刷を行なった。各々の印刷物を1時間自然放置した後に、水500 mlに1時間浸漬した。浸漬後、24時間自然乾燥し、非記録部のインク移り濃度および記録部のインク残りを目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A：非記録部は全く着色していない。記録部にも変化はない。

・評価B：非記録部への着色、あるいは記録部の濃度低下を示す場合がある。

・評価C：非記録部への着色と記録部の濃度低下が著しく、特に文字が消えてしまって判読できない。

【0108】評価試験3：耐光性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、実施例および比較例に示した組み合わせでフルカラー画像を印刷した。この印刷物を用いて、キセノンウェザオメータ

ーCi35W（商品名、アトラス・エレクトリック・デバイス社製）で露光する前及び一日間露光した後の印刷物のO. D. 値を、カラーコントロールシステムSPM50（商品名、グレッグ社製）で測定した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A：変退色がO. D. 値で5%未満である。

・評価B：変退色がO. D. 値で5～20%の範囲である。

・評価C：変退色がO. D. 値で20%を超える。

以上の結果は、次の表に記載の通りであった。

印刷品質		耐水性	耐光性
反応液前印刷／後印刷			
(実施例)			
1	A/B	A	A
2	A/A	A	A
3	A/B	A	A
4	A/A	A	A
5	A/A	A	A
6	A/A	A	A
(比較例)			
1	C	C	A
2	C	B	A
3	A/B	A	C

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印刷された印刷領域である。

【図4】本発明による記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたも

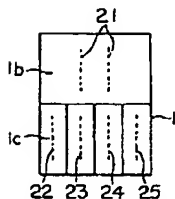
のである。

【図5】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

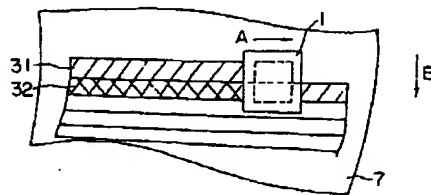
【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 14 ヒータ
- 21 反応液吐出ノズル
- 22、23、24、25 インク組成物吐出ノズル
- 31 反応液付着領域
- 32 印刷領域

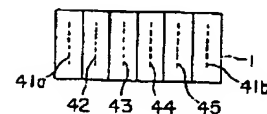
【図2】



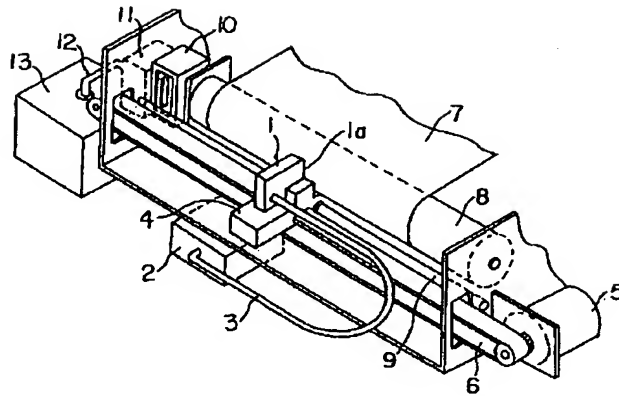
【図3】



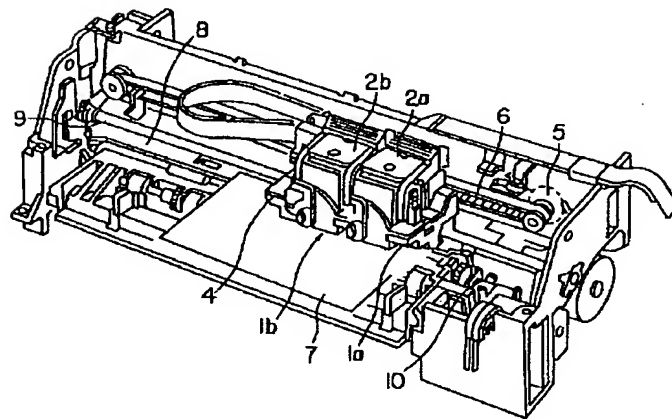
【図4】



【図1】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 青山 哲也
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 HA42
2H086 BA55 BA59 BA60 BA62
4J039 AB08 AD01 AD03 AD04 AD06
AD08 AD09 AD10 AD11 AD12
AD15 AD17 AD22 AD23 AE02
AE04 AE05 AE07 AE11 BA04
BA10 BA13 BA14 BA17 BA29
BA30 BA31 BA32 BA35 BA36
BA37 BC07 BC12 BC17 BC19
BC33 BC34 BC35 BC39 BC60
BE01 BE03 BE04 BE05 BE07
CA06 EA15 EA16 EA17 EA19
EA35 EA38 EA47 GA24